

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 7 月 14 日 (14.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/063853 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 75/02 (74) 代理人: 西川 繁明 (NISHIKAWA, Shigeaki); 〒1160014 東京都荒川区東日暮里三丁目 4 3 番 9 号 ビジュアル・シティ 401 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019476
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 20 日 (20.12.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-435462
2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 呉羽化学工業株式会社 (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋堀留町一丁目 9 番 1 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 佐藤 浩幸 (SATO, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒9748686 福島県いわき市錦町落合 1 6 呉羽化学工業株式会社錦総合研究所内 Fukushima (JP). 鈴木 孝一 (SUZUKI, Koichi) [JP/JP]; 〒9748686 福島県いわき市錦町落合 1 6 呉羽化学工業株式会社錦総合研究所内 Fukushima (JP). 河間 博仁 (KAWAMA, Hirohito) [JP/JP]; 〒9748686 福島県いわき市錦町落合 1 6 呉羽化学工業株式会社錦総合研究所内 Fukushima (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYARYLENE SULFIDE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリアリーレンスルフィド及びその製造方法

(57) Abstract: A process for producing a polyarylene sulfide which comprises polymerizing a sulfur source with a dihaloaromatic compound in an organic amide solvent in the presence of an alkali metal hydroxide, wherein the polymer obtained by the polymerization is washed with a hydrophilic organic solvent containing 1 to 30 wt.% water to recover a purified polymer which, when extracted with a mixed solvent comprising 40 wt.% acetonitrile and 60 wt.% water, gives an extract having a nitrogen content up to 50 weight ppm of the polymer; and a polyarylene sulfide which, when extracted with a mixed solvent comprising 40 wt.% acetonitrile and 60 wt.% water, gives an extract having a nitrogen content up to 50 weight ppm of the polymer.

(57) 要約: 有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下で重合させるポリアリーレンスルフィドの製造方法において、重合により得られたポリマーを、水を 1 ~ 30 重量%の割合で含有する親水性有機溶媒で洗浄することにより、アセトニトリル 40 重量%と水 60 重量%とを含む混合溶媒により抽出される抽出物中に含まれる窒素の含有量がポリマーの重量基準で 50 ppm 以下の精製ポリマーを回収するポリアリーレンスルフィドの製造方法、及びアセトニトリル 40 重量%と水 60 重量%とを含む混合溶媒により抽出される抽出物中に含まれる窒素の含有量がポリマーの重量基準で 50 ppm 以下であるポリアリーレンスルフィド。

WO 2005/063853 A1

明細書

ポリアリーレンスルフィド及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、有機アミド溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下に重合反応させるポリアリーレンスルフィドとその製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、アセトニトリルと水との混合溶媒によって抽出される抽出物（不純物）中に含まれる窒素含有量がポリマー規準で50 ppm以下に精製され、熔融成形時に金型やダイスへの付着物が顕著に低減されたポリアリーレンスルフィドとその製造方法に関する。

背景技術

ポリフェニレンスルフィド（以下、「PPS」と略記）に代表されるポリアリーレンスルフィド（以下、「PAS」と略記）は、耐熱性、耐薬品性、難燃性、機械的強度、電気特性、寸法安定性などに優れたエンジニアリングプラスチックである。PASは、押出成形、射出成形、圧縮成形などの一般的溶融加工法により、各種成形品、フィルム、シート、繊維等に成形可能であるため、電気・電子機器、自動車機器等の広範な分野において汎用されている。

20 PASの代表的な製造方法としては、N-メチルー2-ピロリドン（以下、
「NMP」と略記）などの有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物と
を反応させる方法が知られている。硫黄源としては、主としてアルカリ金属硫化
物が用いられている。硫黄源として、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸
化物と in situ で反応させてアルカリ金属硫化物としたものを使用する方法も知
25 られている。

硫黄源とジハロ芳香族化合物との重合反応は、脱塩重縮合反応であり、反応後に多量のNaClなどの塩（即ち、アルカリ金属ハロゲン化物）が生成する。そのため、従来、重合により得られたPASを、水、有機溶媒、水と有機溶媒との混合物、界面活性剤を含有する水などの洗浄液を用いて洗浄し、NaClなどの

塩を除去する方法が提案されている（例えば、特公平6-86528号公報、特公平6-57747号公報、特開平4-139215号公報、特公平4-55445号公報、及び特開平10-265575号公報）。

他方、有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下で重合させるポリアリーレンスルフィドの製造方法が提案されている（例えば、特開平2-302436号公報、特開平5-271414号公報、特公平6-51792号公報、特開2001-181394号公報、特開平2-160834号公報、及び特公平6-51793号公報）。しかし、これらの製造方法は、重合反応を安定して実施するための条件設定が難しい。それに加えて、この製造方法は、多量のアルカリ金属水酸化物を使用するため、副反応を抑制することが困難である。

有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下に重合させると、NMPなどの有機アミド溶媒とアルカリ金属水酸化物とが加熱により反応して、窒素原子を含有する化合物が不純物として生成する。例えば、NMPと水酸化ナトリウム（NaOH）とが反応すると、NMPが開環してメチルアミノブタン酸ナトリウム〔(CH₃)NH-CH₂-CH₂-CH₂-COONa〕が生成する。メチルアミノブタン酸ナトリウムは、モノマー成分のジハロ芳香族化合物と反応する。例えば、メチルアミノブタン酸ナトリウムがp-ジクロロベンゼンと反応すると、クロロフェニルメチルアミノブタン酸ナトリウムを生成する。

このような窒素原子を含有する化合物は、重合後の洗浄工程でPASを精製しても、十分に除去することが困難である。例えば、重合工程で得られたPASを有機溶媒や水を用いて洗浄することにより、NaClなどの副生物を除去し、さらには、クロロホルムを用いたソックスレー抽出により抽出される低分子量成分の含有量を5重量%以下、好ましくは4重量%以下、より好ましくは3重量%以下になるまで除去しても、窒素原子を含有する化合物が不純物として残留する。

その結果、得られたPASを射出成形や押出成形すると、金型やダイスに不純物が付着するという問題があった。このような窒素原子を含有する化合物に起因する金型やダイスなどの汚れは、成形品の品質に悪影響を及ぼすため、頻繁に清

掃をする必要が生じる。

発明の開示

本発明の課題は、有機アミド溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下に重合反応させたポリアリーレンスルフィドであって、
5 窒素原子を含有する化合物からなる不純物の含有量が著しく低減されたポリアリーレンスルフィドとその製造方法を提供することにある。

本発明者らは、前記課題を達成するために鋭意研究した結果、有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下に重合させるPASの製造方法において、重合により得られたポリマーを、水を1～30
10 重量%の割合で含有する親水性有機溶媒（以下、「含水有機溶媒」と呼ぶことがある）で洗浄することにより、有機アミド溶媒の分解に起因して生成した窒素原子を含有する化合物からなる不純物の含有量を著しく低減することができることを見出した。

15 上記の水の1～30重量%の割合とは、ポリマーと水及び親水性有機溶媒からなる混合物の洗浄中における（水＋親水性有機溶媒）の合計重量に対する水の百分率を意味する。

窒素原子を含有する不純物の含有量は、アセトニトリル40重量%と水60重量%とを含む混合溶媒によりポリマーから抽出される抽出物に含まれる窒素の
20 含有量を定量することにより客観的に評価することができる。驚くべきことに、生成PASを、含水有機溶媒を用いて洗浄した場合と、有機溶媒や水をそれぞれ単独で洗浄液として用いて洗浄した場合とでは、低分子量成分の含有量の低減効果にそれほどの差異がないにもかかわらず、含水有機溶媒を用いて洗浄した場合には、窒素原子を含有する化合物からなる不純物を顕著に低減させることができる
25 ことが見出された。

本発明が対象とするPASは、有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下で重合させたPASであれば特に限定されないが、重合反応を安定して実施し、熱分解反応などの不都合な反応を抑制するには、重合方法として、（1）有機アミド溶媒中でアルカリ金属水硫化物1モ

ル当たり 0.95～1.05 モルのアルカリ金属水酸化物を含有する混合物を加熱して脱水する脱水工程、及び（２）脱水工程後、系内に残存する混合物に、アルカリ金属水硫化物を含む硫黄源 1 モル当たり 1.00～1.09 モルのアルカリ金属水酸化物と 0.5～2.0 モルの水が存在するように、必要に応じてアルカリ金属水酸化物と水を添加する仕込み工程を配置し、さらに、特定の２段階工程で重合反応を実施する方法を採用することが好ましい。２段階工程での重合反応を実施する方法としては、例えば、特開平 8-183858 号公報に開示されている方法が挙げられる。

かくして、本発明によれば、有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下で重合させるポリアリーレンスルフィドの製造方法において、重合により得られたポリマーを、水を 1～30 重量%の割合で含有する親水性有機溶媒で洗浄することにより、アセトニトリル 40 重量%と水 60 重量%とを含む混合溶媒により抽出される抽出物中に含まれる窒素の含有量がポリマーの重量規準で 50 ppm 以下の精製ポリマーを回収するポリアリーレンスルフィドの製造方法が提供される。

洗浄に使用する親水性有機溶媒としては、水を 1～20 重量%の割合で含有するアセトンが好ましい。

有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下で重合させるポリアリーレンスルフィドの製造方法としては、

（１）有機アミド溶媒、アルカリ金属水硫化物、及びアルカリ金属水硫化物 1 モル当たり 0.95～1.05 モルのアルカリ金属水酸化物を含有する混合物を加熱して反応させ、該混合物を含有する系内から水を含む留出物の少なくとも一部を系外に排出する脱水工程、

（２）脱水工程後、系内に残存する混合物に、アルカリ金属水硫化物を含む硫黄源（以下、「仕込み硫黄源」という） 1 モル当たり、1.00～1.09 モルのアルカリ金属水酸化物と 0.5～2.0 モルの水が存在するように、必要に応じて、アルカリ金属水酸化物と水を添加する仕込み工程、

（３）混合物にジハロ芳香族化合物を添加し、有機アミド溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とを 170～270℃の温度で重合反応させて、ジハロ芳香族化

合物の転化率が50～98%のプレポリマーを生成させる前段重合工程、及び

(4) 前段重合工程後、仕込み硫黄源1モル当たり2.0～10モルの水が存在する状態となるように反応系内の水量を調整すると共に、245～290℃に加熱して、重合反応を継続する後段重合工程

5 の各工程を含む製造方法が好ましい。

また、本発明によれば、有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下で重合させたポリアリーレンスルフィドであって、アセトニトリル40重量%と水60重量%とを含む混合溶媒により抽出される抽出物中に含まれる窒素の含有量がポリマーの重量規準で50ppm以下である
10 ポリアリーレンスルフィドが提供される。

発明を実施するための最良の形態

1. 硫黄源：

本発明では、硫黄源として、一般に、アルカリ金属水硫化物を使用する。アル
15 カリ金属水硫化物としては、水硫化リチウム、水硫化ナトリウム、水硫化カリウ
ム、水硫化ルビジウム、水硫化セシウム、及びこれらの2種以上の混合物などを
挙げることもできる。アルカリ金属水硫化物は、無水物、水和物、水溶液のいず
れを用いてもよい。これらの中でも、工業的に安価に入手できる点で、水硫化ナ
トリウム及び水硫化リチウムが好ましい。また、水溶液などの水性混合物（すな
20 わち、流動性のある水との混合物）として用いることが処理操作や計量などの観
点から好ましい。

アルカリ金属水硫化物の製造工程では、一般に、少量のアルカリ金属硫化物が
副生する。本発明で使用するアルカリ金属水硫化物の中には、少量のアルカリ金
属硫化物が含有されていてもよい。この場合、アルカリ金属水硫化物とアルカリ
25 金属硫化物との総モル量が、脱水工程後の仕込み硫黄源になる。

アルカリ金属水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化
カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、及びこれらの2種以上の混合物
が挙げられる。これらの中でも、水酸化ナトリウム及び水酸化リチウムが好まし
い。アルカリ金属水酸化物は、水溶液などの水性混合物として用いることが好ま

しい。

本発明の製造方法において、脱水工程で脱水されるべき水分とは、水和水、水溶液の水媒体、及びアルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物との反応により副生する水などである。

5

2. ジハロ芳香族化合物：

本発明で使用されるジハロ芳香族化合物は、芳香環に直接結合した2個のハロゲン原子を有するジハロゲン化芳香族化合物である。ジハロ芳香族化合物の具体例としては、例えば、*o*-ジハロベンゼン、*m*-ジハロベンゼン、*p*-ジハロベンゼン、ジハロトルエン、ジハロナフタレン、メトキシジハロベンゼン、ジハロビフェニル、ジハロ安息香酸、ジハロジフェニルエーテル、ジハロジフェニルスルホン、ジハロジフェニルスルホキシド、ジハロジフェニルケトン等が挙げられる。

ここで、ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、及びヨウ素の各原子を指し、
15 同一ジハロ芳香族化合物において、2つのハロゲン原子は、同じでも異なってもよい。これらのジハロ芳香族化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

ジハロ芳香族化合物の仕込み量は、脱水工程後に系内に残存する硫黄源（アルカリ金属硫化物及び／またはアルカリ金属水硫化物）1モルに対し、通常0.9
20 0～1.50モル、好ましくは0.95～1.20モル、より好ましくは1.00～1.09モルである。

3. 分子量調節剤、分岐・架橋剤：

生成PASに特定構造の末端を形成したり、あるいは重合反応や分子量を調節
25 したりするために、モノハロ化合物（必ずしも芳香族化合物でなくてもよい）を併用することができる。分岐または架橋重合体を生成させるために、例えば、3個以上のハロゲン原子が結合したポリハロ化合物（必ずしも芳香族化合物でなくてもよい）、活性水素含有ハロゲン化芳香族化合物、及びハロゲン化芳香族ニトロ化合物を併用することも可能である。分岐・架橋剤としてのポリハロ化合物と

して、好ましくはトリハロベンゼンが挙げられる。

4. 有機アミド溶媒：

本発明では、脱水反応及び重合反応の溶媒として、非プロトン性極性有機溶媒
5 である有機アミド溶媒を用いる。有機アミド溶媒は、高温でアルカリに対して安定なものが好ましい。

有機アミド溶媒の具体例としては、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド化合物；N-メチルーε-カプロラクタム等のN-アルキルカプロラクタム化合物；N-メチルー2-ピロリドン、N-シクロ
10 ヘキシルー2-ピロリドン等のN-アルキルピロリドン化合物またはN-シクロアルキルピロリドン化合物；1，3-ジアルキルー2-イミダゾリジノン等のN，N-ジアルキルイミダゾリジノン化合物；テトラメチル尿素等のテトラアルキル尿素化合物；ヘキサメチルリン酸トリアミド等のヘキサアルキルリン酸トリアミド化合物等が挙げられる。これらの有機アミド溶媒は、それぞれ単独で用いても
15 よいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの有機アミド溶媒の中でも、N-アルキルピロリドン化合物、N-シクロアルキルピロリドン化合物、N-アルキルカプロラクタム化合物、及びN，N-ジアルキルイミダゾリジノン化合物が好ましく、特に、N-メチルー2-ピロリドン、N-メチルーε-カプロラクタム、及び1，3-ジアルキルー2-イミ
20 ダゾリジノンが好ましく用いられる。本発明の重合反応に用いられる有機アミド溶媒の使用量は、硫黄源1モル当たり、通常0.1～10kgの範囲である。

5. 重合助剤：

本発明では、重合反応を促進させ、高重合度のPASを短時間で得るために、
25 必要に応じて各種重合助剤を用いることができる。重合助剤の具体例としては、一般にPASの重合助剤として公知の有機スルホン酸金属塩、ハロゲン化リチウム、有機カルボン酸金属塩、リン酸アルカリ金属塩等が挙げられる。これらの中でも、有機カルボン酸金属塩が安価であるため、特に好ましい。重合助剤の使用量は、用いる化合物の種類により異なるが、仕込み硫黄源1モルに対し、一般に

0.01～10モルとなる範囲である。

6. 脱水工程：

重合工程の前工程として、脱水工程を配置して反応系内の水分量を調節する。

- 5 脱水工程は、望ましくは不活性ガス雰囲気下、有機アミド溶媒とアルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物とを含む混合物を加熱し、蒸留により水を系外へ排出する方法により実施する。

- 本発明では、脱水工程において、有機アミド溶媒、アルカリ金属水硫化物、及びアルカリ金属水硫化物1モル当たり0.95～1.05モルのアルカリ金属水酸化物を含有する混合物を加熱して、アルカリ金属水硫化物の少なくとも一部をアルカリ金属水酸化物と反応させてアルカリ金属硫化物に変換すると共に、該混合物を含有する系内から水を含む留出物の少なくとも一部を系外に排出することが好ましい。
- 10

- この工程での仕込みアルカリ金属水硫化物1モル当たりのアルカリ金属水酸化物のモル比が小さすぎると、脱水工程で揮散する硫黄成分（硫化水素）の量が多くなり、仕込み硫黄源量の低下による生産性の低下を招いたり、脱水後に残存する仕込み硫黄源に多硫化成分が増加することによる異常反応が生じたり、生成PASの品質低下が起こり易くなる。仕込みアルカリ金属水硫化物1モル当たりのアルカリ金属水酸化物のモル比が大きすぎると、有機アミド溶媒の変質が増大したり、重合反応を安定して実施することが困難になったり、生成PASの品質が低下することがある。この工程での仕込みアルカリ金属水硫化物1モル当たりのアルカリ金属水酸化物の好ましいモル比は、0.96～1.04である。
- 15
- 20

- アルカリ金属水硫化物には、多くの場合、少量のアルカリ金属硫化物が含まれており、硫黄源の量は、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属硫化物との合計量になる。アルカリ金属水硫化物は、アルカリ金属硫化物を含有していても、PASの原料として問題はない。少量のアルカリ金属硫化物が混入していても、アルカリ金属水硫化物の含有量（分析値）を基準に、アルカリ金属水酸化物とのモル比を算出し、そのモル比を調整することができる。
- 25

脱水工程では、水和水（結晶水）や水媒体、副生水などからなる水分を必要量

の範囲内になるまで脱水する。脱水工程では、重合反応系の共存水分量が、硫黄源 1 モルに対して、0.5～2.0 モルになるまで脱水することが好ましい。脱水工程で水分量が少なくなり過ぎた場合は、重合工程の前に水を添加して所望の水分量に調節してもよい。

- 5 これらの原料の反応槽への投入は、一般的には、常温から 300℃、好ましくは常温から 200℃の温度範囲内で行われる。原料の投入順序は、順不同でよく、さらには、脱水操作途中で各原料を追加投入してもかまわない。脱水工程に使用される溶媒としては、有機アミド溶媒を用いる。この溶媒は、重合工程に使用される有機アミド溶媒と同一であることが好ましく、N-メチル-2-ピロリドン
- 10 が特に好ましい。有機アミド溶媒の使用量は、反応槽に投入する硫黄源 1 モル当たり、通常 0.1～10 kg 程度である。

- 脱水操作は、反応槽内へ原料を投入後の混合物を、通常 300℃以下、好ましくは 100～250℃の温度範囲で、通常 15 分間から 24 時間、好ましくは 30 分間～10 時間、加熱して行われる。加熱方法は、一定温度を保持する方法、
- 15 段階的または連続的な昇温方法、あるいは両者を組み合わせた方法がある。脱水工程は、例えば、バッチ式、連続式、または両方式の組み合わせ方式により行われる。

- 脱水工程を行う装置は、後続する重合工程に用いられる反応槽（反応缶）と同じであっても、あるいは異なるものであってもよい。また、装置の材質は、チタンのような耐食性材料が好ましい。脱水工程では、通常、有機アミド溶媒の一部
- 20 が水と同伴して反応槽外に排出される。その際、硫化水素は、ガスとして系外に排出される。

- 脱水工程においては、加熱処理によってアルカリ金属水酸化物と有機アミド溶媒とが反応して、アルカリ金属アルキルアミノアルキルカルボキシレートを生
- 25 し、そして、アルカリ金属水硫化物は、アルカリ金属アルキルアミノアルキルカルボキシレートとのコンプレックス（錯体）を形成して、系内に存在すると推定される。一方、アルカリ金属水硫化物の一部は、水と反応して硫化水素とアルカリ金属水酸化物とを生成し、生成した硫化水素は、系外に排出される。硫化水素の系外への排出は、系内の硫黄源の減量に直結する。したがって、脱水工程での

硫化水素の揮散量を測定して、系内に残存する硫黄源の量を正確に算出することが、アルカリ金属水酸化物やジハロ芳香族化合物とのモル比を調整する上で重要となる。

5 7. 仕込み工程：

本発明では、脱水工程後、系内に残存する混合物に、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属硫化物とを含む硫黄源（仕込み硫黄源）1モル当たり、1.00～1.09モルのアルカリ金属水酸化物と0.5～2.0モルの水が存在するように、必要に応じて、アルカリ金属水酸化物と水を添加することが好ましい。ここで、仕込み硫黄源の量は、 $[\text{仕込み硫黄源}] = [\text{総仕込み硫黄モル}] - [\text{脱水後の揮散硫黄モル}]$ の式により算出される。仕込み硫黄源の量は、「有効S」量と呼ぶことがある。硫黄源は、重合反応によって消費されるが、他の成分とのモル比を計算する場合には、仕込み工程での「仕込み硫黄源」の量（有効S量）を基準とする。

15 脱水工程で硫化水素が揮散すると、平衡反応により、アルカリ金属水酸化物が生成し、系内に残存することになる。したがって、これらの量を正確に把握して、仕込み工程でのアルカリ金属水酸化物の硫黄源に対するモル比を決定する必要がある。

硫黄源1モル当たりのアルカリ金属水酸化物のモル比が大きすぎると、有機アミド溶媒の変質を増大させたり、重合時の異常反応や分解反応を引き起こしたりすることがある。また、このモル比が大きすぎると、生成PASの収率の低下や品質の低下を引き起こすことが多くなる。硫黄源1モル当たりのアルカリ金属水酸化物のモル比は、好ましくは1.01～1.08モル、より好ましくは1.015～1.075モルである。アルカリ金属水酸化物が少過剰の状態では重合反応を行うことが、重合反応を安定的に実施し、高品質のPASを得る上で好ましい。

8. 重合工程：

重合工程は、脱水工程終了後の混合物にジハロ芳香族化合物を仕込み、有機アミド溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物を加熱することにより行われる。脱水

工程で用いた反応槽とは異なる重合槽を使用する場合には、重合槽に脱水工程後の混合物とジハロ芳香族化合物を投入する。脱水工程後、重合工程前には、必要に応じて、有機アミド溶媒量や共存水分量などの調整を行ってもよい。また、重合工程前または重合工程中に、重合助剤その他の添加物を混合してもよい。

- 5 脱水工程終了後に得られた混合物とジハロ芳香族化合物との混合は、通常100～350℃、好ましくは120～330℃の温度範囲内で行われる。重合槽に各成分を投入する場合、投入順序は、任意であって特に制限ない。投入方法としては、例えば、両成分を部分的に少量ずつ投入する方法や、両成分を一時に投入する方法がある。
- 10 重合反応は、一般的に170～290℃の範囲で2段階工程により行うことが好ましい。加熱方法は、一定温度を保持する方法、段階的または連続的な昇温方法、あるいは両方法の組み合わせが用いられる。重合反応時間は、一般に10分間～72時間、望ましくは30分間～48時間の範囲内である。重合工程に使用される有機アミド溶媒は、重合工程中に存在する仕込み硫黄源1モル当たり、通常0.1～10kg、好ましくは0.15～1kgである。この範囲であれば、
- 15 重合反応途中でその量を変化させてもかまわない。

重合反応開始時の共存水分量は、仕込み硫黄源1モルに対して0.5～2.0モルの範囲内とすることが好ましい。重合反応の途中で共存水分量を増加させることが好ましい。

- 20 本発明の好ましい製造方法では、重合工程において、
- (1) 有機アミド溶媒と硫黄源とジハロ芳香族化合物と所定モル比のアルカリ金属水酸化物とを含有する反応混合物を、仕込み硫黄源1モルに対して0.5～2.0モルの水の存在下に、170～270℃に加熱して重合反応を行い、ジハロ芳香族化合物の転化率50～98%でプレポリマーを生成させる前段重合工程、及び
- 25 び
- (2) 仕込み硫黄源1モル当たり2.0～10モルの水が存在する状態となるように反応系内の水量を調整すると共に、245～290℃に加熱して、重合反応を継続する後段重合工程
- を含む少なくとも2段階の重合工程により重合反応を行う。前段重合工程におい

て、温度 310℃、剪断速度 1216 s^{-1} で測定した溶融粘度が 0.5 ~ 30 Pa · s のプレポリマーを生成させることが望ましい。

- 生成ポリマー中の副生食塩や不純物の含有量を低下させたり、ポリマーを粒状で回収したりする目的で、重合反応の後期あるいは終了時に水を添加して、水分を増加させてもかまわない。重合反応方式は、バッチ式、連続式、あるいは両方式の組み合わせでもよい。バッチ式重合では、重合サイクル時間を短縮する目的のために、2つ以上の反応槽を用いる方式を用いてもかまわない。

9. 後処理工程：

- 10 本発明の製造方法において、重合反応後の後処理は、含水有機溶媒で洗浄する工程を配置すること以外は、常法によって行うことができる。例えば、重合反応の終了後、冷却した生成物スラリーをそのまま、あるいは水などで希釈してから、濾別し、洗浄・濾過を繰り返して乾燥することにより、PASを回収することができる。本発明の好ましい製造方法によれば、粒状ポリマーを生成させることができるため、スクリーンを用いて篩分する方法により粒状ポリマーを反応液から分離することが、副生物やオリゴマーなどから容易に分離することができるため好ましい。生成物スラリーは、高温状態のままでポリマーを篩分してもよい。

- 本発明の製造方法は、生成ポリマーを、水を1~30重量%の割合で含有する親水性有機溶媒を用いて洗浄する工程を含んでいる。親水性有機溶媒としては、20 非プロトン性有機溶媒でも、プロトン性有機溶媒でもよい。非プロトン性有機溶媒としては、アセトンなどのケトン類；アセトニトリルなどのニトリル類；N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミドなどの有機アミド類；などが挙げられる。プロトン性有機溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール類が代表的なものである。これら25 の親水性有機溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

これらの親水性有機溶媒の中でも、窒素原子を含有する化合物からなる不純物の除去効果に優れている点でアセトンが好ましい。アセトンは、経済性や安全性の観点からも好ましい。ただし、アセトン単独（無水アセトン）では、窒素原子

を含有する化合物の除去効果が極めて不十分である。洗浄液として水を含有するアセトン（含水アセトン）を用いる場合、水の含有量は、好ましくは1～20重量%、より好ましくは2重量%以上20重量%未満である。

- 5 洗浄液として使用する含水有機溶媒中の水の含有量が少なすぎると、窒素原子含有化合物からなる不純物を十分に除去することが困難になる。含水有機溶媒の水含有量が多すぎると、PAS中に含まれる低分子量成分（クロロホルムを用いたソックスレー抽出により抽出される成分）の除去効率が低下することがある。

- 10 本発明では、このような含水有機溶媒を用いて、アセトニトリル／水（40重量%／60重量%）の混合溶媒により抽出される抽出物中に含まれる窒素の含有量が、ポリマーの重量規準で50ppm以下、好ましくは40ppm以下、より好ましくは30ppm以下、特に好ましくは25ppm以下になるまで十分に洗浄する。この窒素含有量の下限は、1ppmまたは2ppm程度である。

- 15 このような含水有機溶媒による洗浄に加えて、水を含有しない有機溶媒、あるいは多量の水を含有する有機溶媒、水、高温水などで洗浄してもよい。また、生成PASを、酸処理（酸洗浄）したり、塩化アンモニウムのような塩で処理したりすることもできる。

10. ポリアリーレンスルフィド：

- 20 本発明の製造方法によれば、本件明細書中で規定する測定法（実施例に記載）により定量した不純物由来の窒素含有量がPASの重量規準で50ppm以下のPASを得ることができる。不純物由来の窒素含有量が多すぎると、PASを射出成形する際に、揮発成分量が過多になり、成形物の外観に不良が発生し易くなったり、金型への不純物の付着量が増加して、成形加工における作業性が著しく低下したりする。不純物由来の窒素含有量が多すぎると、PASを押出成形する
25 際に、ダイスを汚染し易くなる。本発明のPASは、揮発分の発生量が少ないため、揮発分の抑制が期待される電子機器などの分野にも好適に適用することができる。

本発明のPASの熔融粘度（温度310℃、剪断速度1216sec⁻¹で測定）は、通常1～3000Pa・s、好ましくは3～2000Pa・s、より好

ましくは10～1500 Pa・sである。

本発明のPASは、クロロホルムを用いたソックスレー抽出により抽出される低分子量成分の含有量が好ましくは5.0重量%以下、より好ましくは4.0重量%以下、特に好ましくは3.0重量%以下である。

- 5 本発明のPASは、射出成形や押出成形などにより各種成形品に成形することができる。PASとしては、PPSが特に好ましい。

発明の効果

- 10 本発明によれば、有機アミド溶媒とアルカリ金属水酸化物との反応によって生成する窒素原子を含有する化合物からなる不純物の含有量を著しく低減したPASを得ることができる。本発明のPASは、窒素原子を含有する化合物に起因する金型やダイスなどの汚れが極めて少ないため、射出成形や押出成形などにより各種成形品を製造するのに好適である。

15 実施例

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。物性及び特性の測定方法は、次のとおりである。

(1) 収率

- 20 ポリマーの収率は、脱水工程後の反応缶中に存在する有効硫黄成分の全てがポリマーに転換したと仮定したときのポリマー重量（理論量）を基準値とし、この基準値に対する実際に回収したポリマー重量の割合（重量%）を算出した。

(2) 熔融粘度

- 25 乾燥ポリマー約20gを用いて、東洋精機製キャピログラフ1-Cにより熔融粘度を測定した。この際、キャピラリーは、1mmφ×10mmLのフラットダイを使用し、設定温度は、310℃とした。ポリマー試料を装置に導入し、5分間保持した後、剪断速度1216 sec⁻¹での熔融粘度を測定した。

(3) ポリマー中の不純物由来の窒素含有量

50mlメスフラスコに試料2.0g、及びアセトニトリルと水との混合溶媒〔アセトニトリル：水＝40：60（重量%）〕を40ml加える。超音波洗浄

により30分抽出操作を行い、抽出物を含有する混合溶媒を乾燥して、抽出物を回収する。この抽出物について、微量窒素硫黄分析計（アステック株式会社製、機種「ANTEK 7000」）を用いて窒素の含有量を測定した。窒素含有量は、対試料（ポリマー）換算値として示した。

5 (4) 低分子量成分の定量（ソックスレー抽出）

ポリマー約10gに、抽出用溶媒としてクロロホルム50mlを用いてソックスレー抽出を行った。抽出時間は、6時間とした。抽出終了後、ロータリーエバポレーターにて溶媒を蒸発させ、60℃で2時間の真空乾燥を行った後、フラスコ内に残った抽出物の重量を測定し、該重量と抽出に使用したポリマーの重量と
10 に基づいて、ポリマー中に含まれていた低分子量成分の含有率を算出した。

 (5) 発生ガス

試験管に試料4gとSUS試験片を入れ、ドライブロックバスにて280℃で3時間加熱保持した。次いで、試験管を室温で10時間放置した後、SUS試験片の表面に付着したヤニ量を目視で観察し、以下の規準で判定した。

- 15 A： 少ない、
 B： やや多い、
 C： 多い。

実施例 1

20 1. 脱水工程

ヨードメトリー法による分析値62.38重量%の水酸化ナトリウム（NaSH）水溶液1,803g〔硫黄分（S）として20.06モルになる。中和滴定法によるNaSH分析値が59.42重量%（19.11モル）であり、硫化ナトリウム（Na₂S）が0.95モル含まれることになる。〕、74.08重量%
25 の水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液1,045g（NaOH分として19.35モル）をN-メチル-2-ピロリドン（以下、「NMP」と略記）6,702gと共にチタン製20リットルオートクレーブ（反応缶）に仕込んだ。水酸化ナトリウムと硫化ナトリウムとからなる硫黄源を「S」と表記すると、脱水前のNaOH/NaSHは、1.01（モル/モル）となり、NaOH/Sは、0.

96 (モル/モル) となる。

窒素ガスで置換後、2.5時間かけて、攪拌しながら徐々に200℃まで昇温して、水824.3gとNMP829.7gを留出させた。この際、0.38モルの硫化水素(H_2S)が揮散した。したがって、脱水工程後の缶内の有効S量は、19.68モルとなった。 H_2S 揮散分は、仕込みSに対して1.91モル%に相当した。

2. 仕込み工程

上記脱水工程の後、19.68モルの有効Sを含む反応缶を170℃まで冷却し、p-ジクロロベンゼン(以下「pDCB」と略記)2,951g[pDCB/有効S=1.060(モル/モル)]、NMP2,000g、及び水97g[缶内の合計水量/有効S=1.50(モル/モル)]を加え、さらに、反応缶内NaOH/有効S=1.060(モル/モル)になるように、純度97%のNaOH7.44gを加えた。反応缶内には、 H_2S が揮散することにより生成したNaOH(0.76モル)が含まれている。

3. 重合工程

反応缶に備え付けた攪拌機を250rpmで攪拌しながら、220℃で1時間反応させ、その後30分間で230℃に昇温して、230℃で1.5時間反応させた(前段重合工程)。その後、攪拌機の攪拌数を400rpmに上げ、攪拌を続けながら、反応缶内に水461.0gを圧入[缶内の合計水量/有効S=2.80(モル/モル)]し、260℃に昇温して5.0時間反応させた(後段重合工程)。

4. 後処理工程

反応終了後、室温付近まで冷却した反応混合物を1596.5gサンプリングし、100メッシュのスクリーンに通して粒状ポリマーを篩分した。分離したポリマーについて、理論ポリマー回収量に対して5倍の洗浄液量となるように、57.2gのイオン交換水と1086.5gのアセトンの混合溶液により30分間洗浄した。この場合の混合溶媒洗浄液中の含水率は5重量%である。

以上の洗浄を2回実施した後、1143.7gのイオン交換水による洗浄(洗浄時間20分)を3回行った。その後、1143.7gのイオン交換水に3.4

3 g の酢酸を添加して調製した 0.3 重量%酢酸水によって 30 分間洗浄し、さらに 1143.7 g のイオン交換水による洗浄（洗浄時間 20 分）を 4 回行って洗浄ポリマーを得た。各洗浄は、洗浄液の液温を室温として行った。洗浄後の濾過は、100 メッシュのスクリーンで行った。各々の工程における濾過後のウェットケーキ中の含液率は、40～60 重量%であった。この洗浄したポリマーを、105℃で 13 時間乾燥した。このようにして得られた精製ポリマーの収率は、92%であった。結果を表 1 に示す。

実施例 2

10 1. 脱水工程

ヨードメトリー法による分析値 63.44 重量%の水硫化ナトリウム (NaSH) 水溶液 1,951 g [硫黄分 (S) として 22.08 モルになる。中和滴定法による NaSH 分析値が 61.86 重量% (21.53 モル) であり、硫化ナトリウム (Na_2S) が 0.55 モル含まれることになる。]、74.78 重量%
15 の水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液 1,151 g (NaOH 分として 21.53 モル) を NMP 6,701 g と共にチタン製 20 リットルオートクレーブ（反応缶）に仕込んだ。水硫化ナトリウムと硫化ナトリウムとからなる硫黄源を「S」と表記すると、脱水前の NaOH/NaSH は、1.00 (モル/モル) となり、 NaOH/S は、0.97 (モル/モル) となる。

20 窒素ガスで置換後、2.5 時間かけて、攪拌しながら徐々に 200℃まで昇温して、水 852.8 g と NMP 852.8 g を留出させた。この際、0.40 モルの硫化水素 (H_2S) が揮散した。したがって、脱水工程後の缶内の有効 S 量は、21.68 モルとなった。 H_2S 揮散分は、仕込み S に対して 1.79 モル%に相当した。

25 2. 仕込み工程

上記脱水工程の後、21.68 モルの有効 S を含む反応缶を 170℃まで冷却し、pDCB 3,347 g [$\text{pDCB}/\text{有効S} = 1.050$ (モル/モル)]、NMP 2,284 g、及び水 114 g [缶内の合計水量/有効 S = 1.50 (モル/モル)] を加え、さらに、反応缶内 $\text{NaOH}/\text{有効S} = 1.054$ (モル/モ

ル) になるように、純度 97% の NaOH 16.12 g を加えた。反応缶内には、 H_2S が揮散することにより生成した NaOH (0.78 モル) が含まれている。

3. 重合工程

- 反応缶に備え付けた攪拌機を 250 rpm で攪拌しながら、220℃ で 1 時間
- 5 反応させ、その後 30 分間で 230℃ に昇温して、230℃ で 1.5 時間反応させた (前段重合工程)。その後、攪拌機の攪拌数を 400 rpm に上げ、攪拌を続けながら、水 441.5 g を圧入 [缶内の合計水量 / 有効 S = 2.63 (モル / モル)] し、255℃ に昇温して 4.0 時間反応させた (後段重合工程)。

4. 後処理工程

- 10 水 / アセトンの混合溶媒洗浄における含水率を 3 重量% とした他は、実施例 1 と同様の方法でポリマーの洗浄、乾燥を行った。このようにして得られた精製ポリマーの収率は、92% であった。結果を表 1 に示す。

実施例 3

15 1. 脱水工程

- ヨードメトリー法による分析値 62.12 重量% の水酸化ナトリウム (NaSH) 水溶液 1,801 g [硫黄分 (S) として 19.96 モルになる。中和滴定法による NaSH 分析値が 59.5 重量% (19.12 モル) であり、硫化ナトリウム (Na_2S) が 0.84 モル含まれることになる。]、73.95 重量% の
- 20 水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液 1,032 g (NaOH 分として 19.08 モル) を NMP 6,009 g と共にチタン製 20 リットルオートクレーブ (反応缶) に仕込んだ。水酸化ナトリウムと硫化ナトリウムとからなる硫黄源を「 S 」と表記すると、脱水前の $\text{NaOH} / \text{NaSH}$ は、1.00 (モル / モル) となり、 NaOH / S は、0.96 (モル / モル) となる。
- 25 窒素ガスで置換後、2.5 時間かけて、攪拌しながら徐々に 200℃ まで昇温して、水 831.2 g と NMP 791.7 g を留出させた。この際、0.39 モルの硫化水素 (H_2S) が揮散した。したがって、脱水工程後の缶内の有効 S 量は、19.57 モルとなった。 H_2S 揮散分は、仕込み S に対して 1.97 モル% に相当した。

2. 仕込み工程

上記脱水工程の後、19.57モルの有効Sを含む反応缶を170℃まで冷却し、pDCB 2,920g [pDCB/有効S=1.015 (モル/モル)]、NMP 3,589g、及び水167g [缶内の合計水量/有効S=1.70 (モル/モル)]を加え、さらに、反応缶内NaOH/有効S=1.060 (モル/モル)になるように、純度97%のNaOH 17.1gを加えた。反応缶内には、H₂Sが揮散することにより生成したNaOH (0.79モル)が含まれている。

3. 重合工程

反応缶に備え付けた攪拌機を250rpmで攪拌しながら、220℃で4.5時間反応させた（前段重合工程）。その後、攪拌機の攪拌数を400rpmに上げ、攪拌を続けながら、水606.4gを圧入 [缶内の合計水量/有効S=3.42 (モル/モル)]し、255℃に昇温して3.0時間反応させた（後段重合工程）。

4. 後処理工程

実施例1と同様の方法でポリマーの洗浄、乾燥を行った。このようにして得られた精製ポリマーの収率は、89%であった。結果を表1に示す。

実施例4

実施例1と全く同じ操作で脱水工程から重合工程を実施した。反応終了後、水/アセトンの混合溶媒洗浄における含水率を20重量%とした他は、実施例1と同様の方法でポリマーの洗浄、乾燥を行った。結果を表1に示す。

比較例1

実施例1と全く同じ操作で脱水工程から重合工程を実施した。反応終了後、有機溶媒洗浄を100%試薬のアセトン（含水率を1重量%以下）とした他は、実施例1と同様の方法でポリマーの洗浄、乾燥を行った。結果を表1に示す。

比較例2

実施例2と全く同じ操作で脱水工程から重合工程を実施した。反応終了後、比

較例 1 と同様の方法でポリマーの洗浄、乾燥を行った。結果を表 1 に示す。

比較例 3

実施例 2 と全く同じ操作で脱水工程から重合工程を実施した。反応終了後、室
5 温付近まで冷却した反応混合物を 1 6 1 1 g サンプリングし、1 0 0 メッシュの
スクリーンに通して粒状ポリマーを篩分した。分離したポリマーについて、理論
ポリマー回収量に対して 5 倍の洗浄液量となるように、1 1 5 1 . 4 g のイオン
交換水による洗浄（洗浄時間 2 0 分）を 5 回行った。その後、1 1 5 1 . 4 g の
イオン交換水に 3 . . 4 5 g の酢酸を添加して調製した 0 . 3 重量%酢酸水によっ
10 て 3 0 分間洗浄し、さらに 1 1 5 1 . 4 g のイオン交換水による洗浄（洗浄時間
2 0 分）を 4 回行って洗浄ポリマーを得た。各洗浄は、洗浄液の液温を室温とし
て行った。洗浄後の濾過は、1 0 0 メッシュのスクリーンで行った。各々の工程
における濾過後のウェットケーキ中の含液率は、4 0 ~ 6 0 重量%であった。こ
の洗浄したポリマーを、1 0 5 °C で 1 3 時間乾燥した。結果を表 1 に示す。

表 1

	実施例					比較例		
	1	2	3	4		1	2	3
洗浄液 水／(水＋アセトン) (wt%)	5	3	5	20		0	0	100
熔融粘度 (Pa・s)	126	29	250	120		133	31	28
ソックスレー抽出量 (低分子量成分量) (wt%)	2.2	2.6	2.0	2.5		2.0	2.7	3.6
不純物由来の窒素含 有量 (ppm)	15	22	13	4		111	125	120
発生ガス (ヤニ付着量)	A	A	A	A		B	B	C

(脚注)

(1) 不純物由来の窒素含有量： 対ポリマー換算値。

(2) 発生ガス (ヤニ付着量)： A＝少ない、B＝やや多い、C＝多い。

- 表 1 の結果から明らかなように、本発明の P A S（実施例 1 ～ 4）は、ソックスレー抽出により測定した低分子量成分の含有量が有機溶媒で洗浄した比較例 1 ～ 2 の P A S と同水準か、それよりやや大目であるものの、不純物に由来する窒素含有量が著しく低減されていることが分かる。その結果、本発明の P A S は、
- 5 窒素を含有する化合物からなる不純物に起因する不純物の揮散や成形機器などへの付着が顕著に抑制されている。

産業上の利用可能性

- 本発明の P A S は、そのまま、あるいは酸化架橋させた後、単独で、もしくは
- 10 は所望により各種無機充填剤、繊維状充填剤、各種合成樹脂を配合して、種々の射出成形品や、シート、フィルム、繊維、パイプ等の押出成形品に成形することができる。

請求の範囲

1. 有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下で重合させるポリアリーレンスルフィドの製造方法において、重合
5 により得られたポリマーを、水を1～30重量%の割合で含有する親水性有機溶媒で洗浄することにより、アセトニトリル40重量%と水60重量%とを含む混合溶媒により抽出される抽出物中に含まれる窒素の含有量がポリマーの重量規準で50ppm以下の精製ポリマーを回収するポリアリーレンスルフィドの製造方法。
- 10 2. 水を含有する親水性有機溶媒での洗浄を2回以上繰り返す請求項1記載の製造方法。
3. 親水性有機溶媒が、ケトン類、ニトリル類、有機アミド類、アルコール類、
15 またはこれら2種以上の混合物である請求項1記載の製造方法。
4. 水を含有する親水性有機溶媒が、水を1～20重量%の割合で含有するアセトンである請求項1記載の製造方法。
- 20 5. 水を含有する親水性有機溶媒が、水を2重量%以上20重量%未満の割合で含有するアセトンである請求項1記載の製造方法。
6. アセトニトリル40重量%と水60重量%とを含む混合溶媒により抽出される抽出物中に含まれる窒素の含有量がポリマーの重量規準で25ppm以下の
25 精製ポリマーを回収する請求項1記載の製造方法。
7. クロロホルムを用いたソックスレー抽出により抽出される低分子量成分の含有量が3.0重量%以下の精製ポリマーを回収する請求項1記載の製造方法。

8. 温度 310°C 、剪断速度 1216 sec^{-1} で測定した熔融粘度が $1\sim3000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ の精製ポリマーを回収する請求項 1 記載の製造方法。
9. 有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下で重合させるポリアリーレンスルフィドの製造方法が、
- 5 (1) 有機アミド溶媒、アルカリ金属水硫化物、及びアルカリ金属水硫化物 1 モル当たり $0.95\sim1.05$ モルのアルカリ金属水酸化物を含有する混合物を加熱して反応させ、該混合物を含有する系内から水を含む留出物の少なくとも一部を系外に排出する脱水工程、
- 10 (2) 脱水工程後、系内に残存する混合物に、アルカリ金属水硫化物を含む硫黄源（以下、「仕込み硫黄源」という）1 モル当たり、 $1.00\sim1.09$ モルのアルカリ金属水酸化物と $0.5\sim2.0$ モルの水が存在するように、必要に応じて、アルカリ金属水酸化物と水を添加する仕込み工程、
- (3) 混合物にジハロ芳香族化合物を添加し、有機アミド溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とを $170\sim270^{\circ}\text{C}$ の温度で重合反応させて、ジハロ芳香族化合物の転化率が $50\sim98\%$ のプレポリマーを生成させる前段重合工程、及び
- 15 (4) 前段重合工程後、仕込み硫黄源 1 モル当たり $2.0\sim10$ モルの水が存在する状態となるように反応系内の水量を調整すると共に、 $245\sim290^{\circ}\text{C}$ に加熱して、重合反応を継続する後段重合工程
- 20 の各工程を含む請求項 1 記載の製造方法。
10. 有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下で重合させたポリアリーレンスルフィドであって、アセトニトリル 40 重量%と水 60 重量%とを含む混合溶媒により抽出される抽出物中に含まれる窒素の含有量がポリマーの重量規準で 50 ppm 以下であるポリアリーレンスルフィド。
- 25 11. アセトニトリル 40 重量%と水 60 重量%とを含む混合溶媒により抽出される抽出物中に含まれる窒素の含有量がポリマーの重量規準で 25 ppm 以下

である請求項 10 記載のポリアリーレンスルフィド。

12. クロロホルムを用いたソックスレー抽出により抽出される低分子量成分の含有量が 3.0 重量%以下である請求項 10 記載のポリアリーレンスルフィド。

5

13. 温度 310°C、剪断速度 1216 s e c^{-1} で測定した熔融粘度が 1 ~ 3000 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ である請求項 10 記載のポリアリーレンスルフィド。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019476

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G75/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G75/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-292623 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 15 October, 2003 (15.10.03), Claims; Par. Nos. [0031] to [0047] & WO 2003/082955 A1	10-13
Y	JP 2000-273175 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 03 October, 2000 (03.10.00), Claims; Par. Nos. [0007] to [0013] (Family: none)	1-5, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 March, 2005 (15.03.05)

Date of mailing of the international search report
29 March, 2005 (29.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019476

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-136246 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 16 May, 2000 (16.05.00), Claims; Par. Nos. [0043] to [0044], [0057] to [0066] (Family: none)	1-5, 9
Y	JP 7-118389 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 09 May, 1995 (09.05.95), Claims; Par. Nos. [0022] to [0023] & CA 2133786 A & EP 648797 A2	1-5, 9
Y	JP 4-139215 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 13 May, 1992 (13.05.92), Claims; page 7, upper left column, line 1 to upper right column, line 6 (Family: none)	1-5, 9
Y	JP 2000-191785 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 11 July, 2000 (11.07.00), Claims (Family: none)	1-5, 9
Y	JP 8-183858 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 16 July, 1996 (16.07.96), Claims & EP 720998 A2 & CA 2165594 A & US 5744576 A	1-5, 9
P, A	JP 2004-244619 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 02 September, 2004 (02.09.04), Full text & WO 2004/065457 A1	1-13
P, A	JP 2004-217895 A (Polyplastics Co., Ltd.), 05 August, 2004 (05.08.04), Full text & CA 1519275 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁷ C08G75/02			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁷ C08G75/02			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
CA (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 2003-292623 A (出光石油化学株式会社) 2003. 10. 15, 特許請求の範囲、段落【0031】 - 【0047】 & WO 2003/082955 A1	10-13	
Y	JP 2000-273175 A (出光石油化学株式会社) 2000. 10. 03, 特許請求の範囲、段落【0007】 - 【0013】 (ファミリーなし)	1-5, 9	
Y	JP 2000-136246 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2000. 05. 16, 特許請求の範囲、段落【0043】 - 【0044】、【0057】 - 【0066】 (ファミリーなし)	1-5, 9	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」 同一パテントファミリー文献	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 15. 03. 2005		国際調査報告の発送日 29. 3. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 佐々木 秀次	4 J 8930
		電話番号 03-3581-1101 内線 3455	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 7-118389 A (呉羽化学工業株式会社)1995. 05. 09, 特許請求の範囲、段落【0022】－【0023】 & CA 2133786 A & EP 648797 A2	1－5, 9
Y	JP 4-139215 A (出光石油化学株式会社)1992. 05. 13, 特許請求の範囲、7頁左上欄1行～右上欄6行 (ファミリーなし)	1－5, 9
Y	JP 2000-191785 A (呉羽化学工業株式会社)2000. 07. 11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1－5, 9
Y	JP 8-183858 A (呉羽化学工業株式会社)1996. 07. 16, 特許請求の範囲 & EP 720998 A2 & CA 2165594 A & US 5744576 A	1－5, 9
P A	JP 2004-244619 A (呉羽化学工業株式会社)2004. 09. 02, 全文 & WO 2004/065457 A1	1－13
P A	JP 2004-217895 A (ポリプラスチックス株式会社)2004. 08. 05, 全文 & CA 1519275 A	1－13